

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年9月30日 (30.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/084283 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>:

H01L 21/203

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/003689

(22) 国際出願日: 2004年3月18日 (18.03.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願2003-076044 2003年3月19日 (19.03.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須田 淳 (SUDA, Jun) [JP/JP]; 〒5200852 滋賀県大津市田辺町3-19 Shiga (JP). 松波 弘之 (MATSUNAMI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6148351 京都府八幡市西山足立1-9 Kyoto (JP). 小野島 紀夫 (ONOJIMA, Norio) [JP/JP]; 〒6158252 京都府京都市西京区御陵北山下町3-2 201 Kyoto (JP).

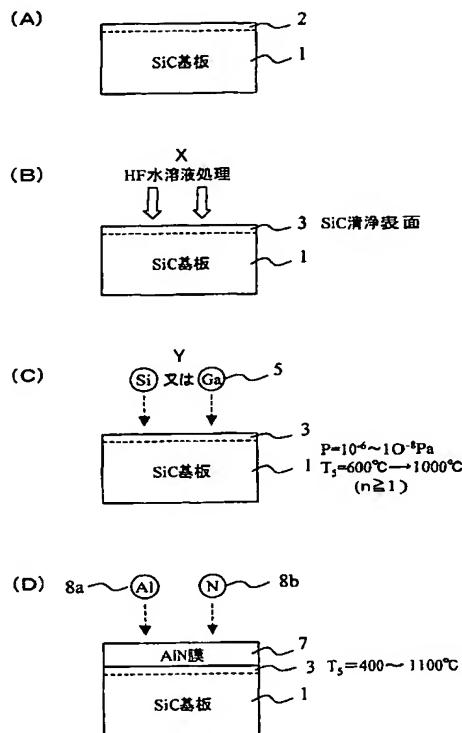
(74) 代理人: 平木 祐輔, 外 (HIRAKI, Yusuke et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目17番1号 虎ノ門5森ビル 3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF GROWING SEMICONDUCTOR CRYSTAL

(54) 発明の名称: 半導体結晶成長方法



1...SiC SUBSTRATE  
3...SiC CLEANED SURFACE  
7...ALN FILM  
X...TREATMENT WITH HF AQ. SOLN.  
Y...OR

(57) Abstract: SiC is an extremely stable substance, so that it is difficult to control the surface condition of SiC for one suitable for crystal growth by means of common Group III nitride crystal growing apparatus. Thus, the following treatment is performed. The surface of SiC substrate (1) is formed into a step-terrace structure by heat treatment in an atmosphere of HCl gas. The surface of SiC substrate (1) is sequentially subjected to royal water, hydrochloric acid and hydrofluoric acid treatments so as to etch a silicon oxide film slightly formed on the surface of SiC substrate (1), thereby producing SiC cleaned surface (3) at the substrate surface. The SiC substrate (1) is secured in a high vacuum apparatus, and ultrahigh vacuum condition (e.g., 10<sup>-6</sup> to 10<sup>-8</sup> Pa) is held inside the apparatus. In ultrahigh vacuum condition, for example, a process comprising irradiating Ga atom beams (5) at time t1 at 800°C or below and conducting heat treatment at 800°C or above is repeated at least once. The temperature is set for AlN film growing temperature, and in ultrahigh vacuum condition the surface (3) of SiC substrate is irradiated in advance with Al atom (8a). Thereafter, N atom (8b) is fed thereto.

[続葉有]

WO 2004/084283 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**添付公開書類:**

- 國際調査報告書
- 補正書・説明書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

補正されたクレーム・説明書の公開日: 2004年12月16日

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

**(57) 要約:**

SiCは極めて安定な物質であり、通常のⅢ族窒化物の結晶成長装置では、SiC表面状態を結晶成長に適した状態に制御することが困難である。そこで、以下の処理を行った。

HClガス雰囲気中で熱処理を行ってSiC基板1の表面をステップーテラス構造にし、SiC基板1の表面に対して、王水、塩酸、フッ酸による処理を順次行ってSiC基板1の表面にわずかに形成されているシリコン酸化膜をエッチングして基板表面にはSiC清浄表面3を形成し、SiC基板1を高真空装置内に取り付け、超高真空状態（例えば、 $10^{-6} \sim 10^{-8}$  Pa）に保持した。超高真空状態において、例えば800°C以下でGa原子ビーム5を時間t1において照射し800°C以上で熱処理を行うプロセスを、少なくとも1回以上繰り返し、AlN膜の成長温度に設定し、超高真空状態でAl原子8aをSiC基板表面3に対して先行照射し、その後、N原子8bを供給する。

## 補正書の請求の範囲

[2004年8月18日(18.08.04)国際事務局受理:  
出願当初の請求の範囲3, 4, 6及び8は補正された;他の請求の範囲は変更なし。]

1. SiC表面にステップーテラス構造を形成し、その表面の酸化膜を除去する工程と、

高真空中においてSi又はGaを照射した後、高温加熱を行う工程を少なくとも1サイクル以上行った後に、Ⅲ族窒化物を成長する工程を有する結晶成長方法。

2. 前記Ⅲ族窒化物を成長する工程を、前記高温加熱を行う工程における基板温度よりも低温で行うことを特徴とする請求項1に記載の結晶成長方法。

3. (補正後) 表面の酸化膜を除去し平坦かつ清浄なSiC表面を形成する工程と、

高真空中においてⅢ族窒化物を成長する工程であって、Ⅲ族元素を先行して供給した後に窒素を供給する工程と

を有する結晶成長方法。

4. (補正後) 表面の酸化膜を除去し平坦かつ清浄なSiC表面を形成する工程と、

高真空中においてⅢ族窒化物を成長する工程であって、前記SiC表面上における前記Ⅲ族窒化物の結晶成長様式を制御する表面制御元素を先行して供給する工程と、

Ⅲ族元素と窒素とを供給し、続いて、前記表面制御元素の供給を停止する工程と

を有する結晶成長方法。

5. 前記表面制御元素は、Ga又はInであることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の結晶成長方法。

6. (補正後) SiC表面を、ステップーテラス構造に制御する工程と、酸素分圧を減圧した雰囲気下においてフッ酸を含む溶液を用いて表面の酸化膜を除去し、Ⅲ族窒化物を成長する工程と  
を有する結晶成長方法。

7. 前記SiC表面は、(0001)Si又は(000-1)C面に対して0から15°までのオフセット角を有していることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項までのいずれか1項に記載の結晶成長方法。

8. (補正後) SiC層と、  
AlN層と、  
前記SiC層と前記AlN層との間に残留するGa原子又はIn原子と  
を有する積層構造。

## 条約 19 条に基づく説明書

(1) 請求の範囲第 3 項、第 4 項では、平坦かつ正常な SiC 表面を形成する際に、表面の酸化膜を除去する工程を具備している旨を明確にした。本願明細書には、「次に、図 1 (B) に示すように、大気中に取り出した SiC 基板 1 の表面に対して、王水、塩酸、フッ酸による処理を順次行った。フッ酸処理により、SiC 基板 1 の表面にわずかに形成されているシリコン酸化膜を除去することができる。基板表面には SiC 清浄表面 3 が形成されている。以下略（明細書の第 6 頁の 24 から 27 行）」と記載されている。

(2) 請求の範囲第 6 項において、表面の酸化膜を除去する工程がフッ酸を含む溶液を用いて行われる旨を明確にした。本願明細書には、「図 9 (B) に示すようにフッ酸を含む水溶液により SiC 基板 41 の表面 43 を清浄し、酸素にふれることなく MBE 試料導入部に入れ高真空中に排気し、図 9 (C) に示すように、他の実施の形態による結晶成長方法と同様に MBE 装置内の高真空中（ $P = 10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ Pa}$ ）において、AlN 膜 51 を成長する。以下略（明細書の第 13 頁の 24 から 28 行）」と記載されている。

(3) 請求の範囲第 8 項において、III 族窒化物が AlN である旨を限定した。SiC 層上に AlN 層が形成される際、AlN 層の形成前に Ga 原子ビームを照射する旨（図 1、明細書第 7 頁から 12 頁、明細書第 13 頁第 8 行）が記載されている。